

CFE 3254 VS (4/6)

358742 / 2000



日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月27日

出願番号

Application Number:

特願2000-358742

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

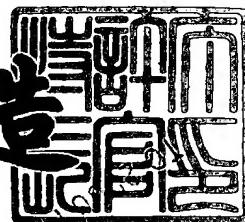
RECEIVED

REG'D. 2001

TO 2030 MAIL ROOM

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



2001年10月19日

出証番号 出証特2001-3023

RECEIVED
MAIL ROOM
DEC-4 2001
REC'D - 2001 NOV 3 0 2001

【書類名】 特許願
【整理番号】 4356025
【提出日】 平成12年11月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明の名称】 発光素子
【請求項の数】 3
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 滝口 隆雄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 坪山 明
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 岡田 伸二郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 森山 孝志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 鎌谷 淳
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 水谷 英正

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292493

【出願日】 平成12年 9月 26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【ブルーフの要否】 要

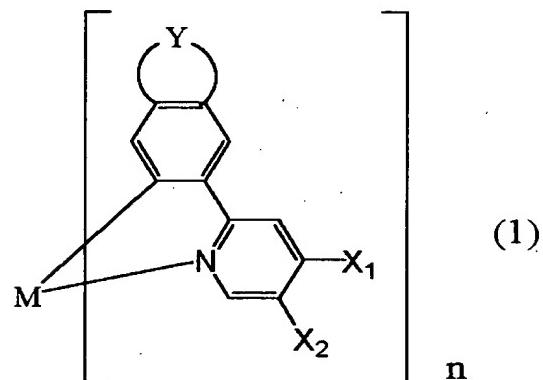
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



[式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基（該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は-O-、-S-、-CO-で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。）を示す。X₁、X₂はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。]

【請求項2】 前記一般式(1)において、X₁、X₂の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは前記一般式（1）で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1（a）・（b）に示した〔例えばMacromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照〕。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1（a）では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化2に示すA1q3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体（代表例は、化2に示す α -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入さ

れ、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12／ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するだけでなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化2に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

A1q3：アルミーキノリノール錯体

α -NPD: N4, N4' -Di-naphthalen-1-yl-N4, N4' -diphenyl-biphenyl-4, 4' -diamine

CBP: 4, 4' -N, N' -dicarbazole-biphenyl

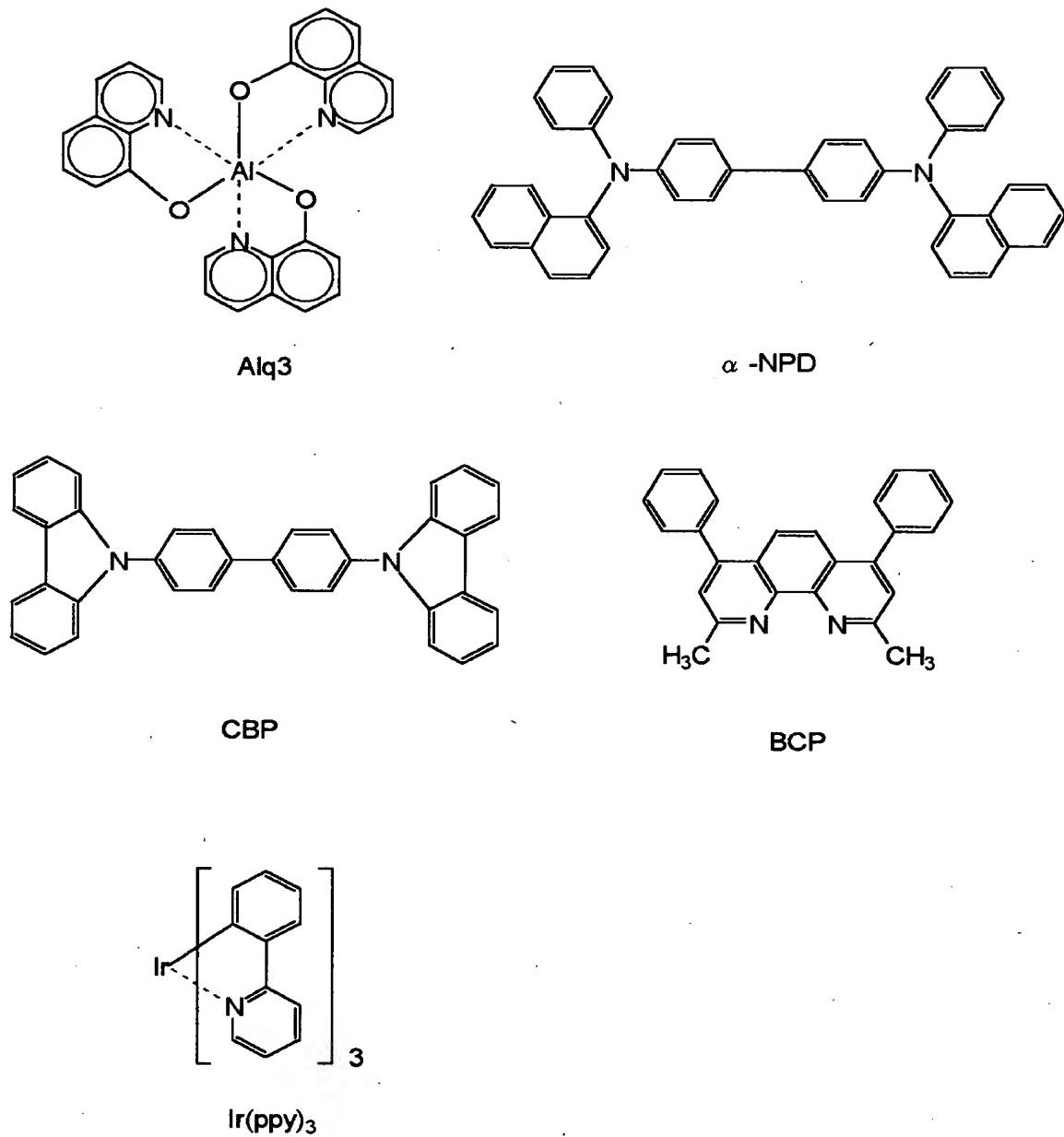
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

Ir (ppy)₃: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

【化2】



【0012】

文献1、2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq₃、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)₃を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1：3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0017】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供することを目的とする。

【0018】

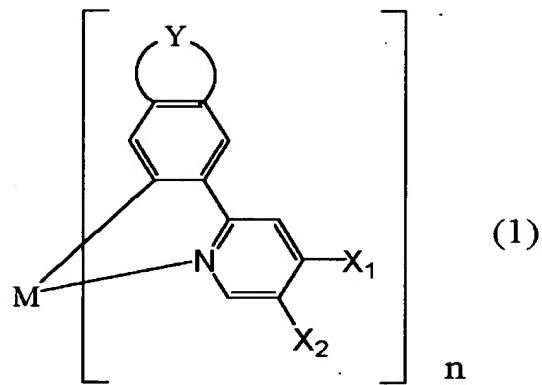
【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の発光素子は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含

む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0019】

【化3】



[式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基（該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は-O-、-S-、-CO-で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。）を示す。X₁、X₂はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。]

【0020】

本発明の発光素子は、前記一般式(1)において、X₁、X₂の少なくとも一方が水素原子であることが好ましい。

【0021】

また、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホールの輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0023】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0024】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0025】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0026】

前記一般式(1)で示される金属配位化合物のうち、 X_1 、 X_2 の少なくとも一方が水素原子である場合が好ましい。

【0027】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起

状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときにりん光発光が生じる。

【0028】

光励起によるフォトルミネッセンスからの発光実験により、りん光収率およびりん光発光寿命が得られる。りん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は $1\sim40\mu\text{sec}$ と短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、前記一般式(1)で示される金属配位化合物のアルキレン基Yや置換基X₁、X₂を換えることにより発光波長を調節することができる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物はEL素子の発光材料として適している。

【0029】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴であるアルキレン基Yや置換基が導入されたことによる分子間相互作用により、ホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。

【0030】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることことが好ましい。

【0031】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギー・高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギー・

高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

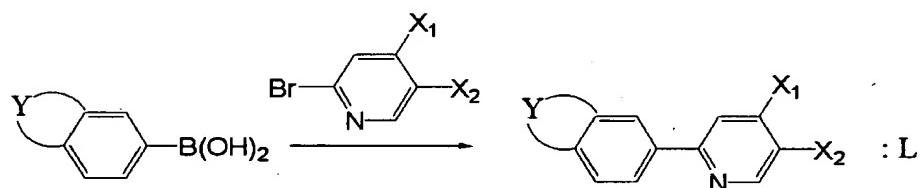
【0032】

本発明で用いられる前記一般式（1）で示される金属配位化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

配位子Lの合成

【0033】

【化4】



イリジウム配位化合物の合成

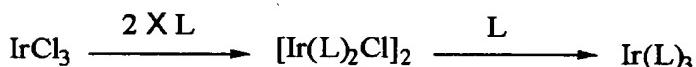
【0034】

【化5】



【0035】

【化6】



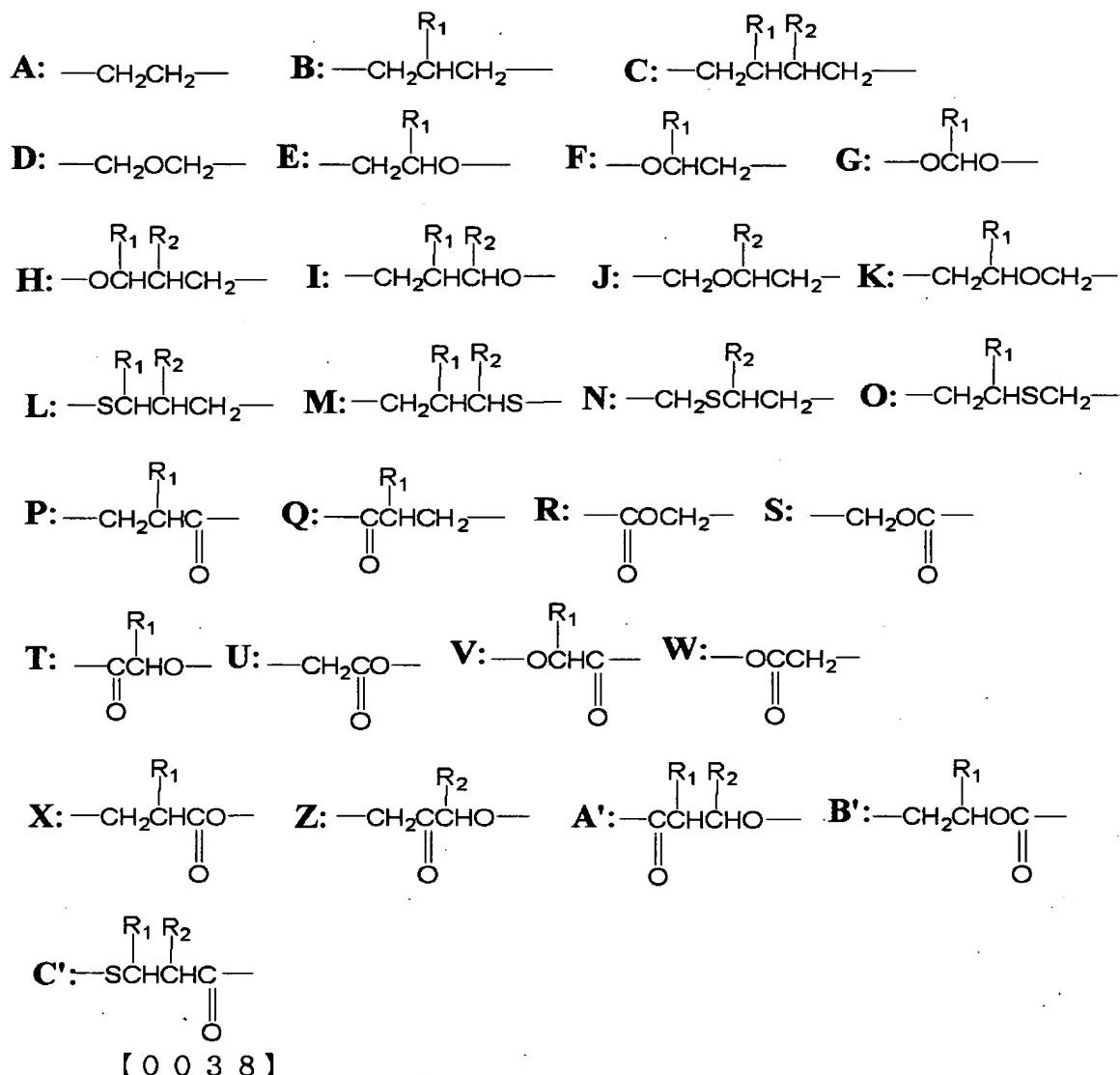
【0036】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表7に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表1～表7に使用しているA～C'は化7に示した構造を表してい

る。

【0037】

【化7】



【0038】

【表1】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(1)	Ir	3	A	—	—	H	H
(2)	Ir	3	A	—	—	OCH ₃	H
(3)	Ir	3	B	H	—	H	H
(4)	Ir	3	B	H	—	OCH ₃	H
(5)	Ir	3	B	H	—	H	CF ₃
(6)	Ir	3	B	H	—	H	Cl
(7)	Ir	3	B	CH ₃	—	H	H
(8)	Ir	3	B	CH ₃	—	F	H
(9)	Ir	3	B	CH ₃	—	NO ₂	H
(10)	Ir	3	B	C ₂ H ₅	—	H	H
(11)	Ir	3	B	C ₃ H ₇	—	H	CF ₃
(12)	Ir	3	B	C ₂ H ₅ (CH ₃)CHCH ₂	—	H	H
(13)	Ir	4	B	C ₆ H ₁₃	—	OCH(CH ₃) ₂	H
(14)	Ir	3	B	C ₁₀ H ₂₁	—	Si(CH ₃) ₃	H
(15)	Ir	3	C	H	H	H	H
(16)	Ir	3	C	H	H	OCH ₃	H
(17)	Ir	3	C	H	H	H	CF ₃
(18)	Ir	3	C	H	H	F	H
(19)	Ir	3	C	H	H	NO ₂	H
(20)	Ir	3	C	H	H	OC ₅ H ₁₁	H
(21)	Ir	3	C	H	H	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	H
(22)	Ir	3	C	H	H	H	Si(C ₂ H ₅) ₃
(23)	Ir	3	C	H	H	H	Br
(24)	Ir	3	C	H	H	CH ₃	H
(25)	Ir	3	C	CH ₃	H	CH ₃	H
(26)	Ir	3	C	H	CH ₃	H	H
(27)	Ir	3	C	CH ₃	CH ₃	H	H
(28)	Ir	3	C	C ₃ H ₇	H	Si(CH ₃) ₃	H
(29)	Ir	3	C	H	C ₅ H ₁₁	H	H
(30)	Ir	3	C	C ₈ H ₁₇	H	Cl	H

【0039】

【表2】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(31)	Ir	3	C	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₇ F ₁₅
(32)	Ir	3	C	H	C ₆ H ₁₃	NO ₂	H
(33)	Ir	3	C	C ₁₀ H ₂₁	H	CF ₃	H
(34)	Ir	3	C	H	C ₉ H ₁₉	H	OC ₄ H ₉
(35)	Ir	3	D	—	—	H	H
(36)	Ir	3	D	—	—	OCH ₃	H
(37)	Ir	3	E	H	—	H	H
(38)	Ir	3	E	H	—	H	NO ₂
(39)	Ir	3	E	CH ₃	—	H	H
(40)	Ir	3	E	CH ₃	—	OCH ₃	H
(41)	Ir	3	E	CH ₃	—	H	CF ₃
(42)	Ir	3	E	CH ₃	—	NO ₂	H
(43)	Ir	3	E	CH ₃	—	OC ₃ H ₇	H
(44)	Ir	3	E	C ₂ H ₅	—	H	H
(45)	Ir	3	E	C ₂ H ₅	—	H	CF ₃
(46)	Ir	3	E	C ₃ H ₇	—	H	H
(47)	Ir	3	E	C ₃ H ₇	—	OC ₅ H ₁₁	H
(48)	Ir	3	E	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	—	H	H
(49)	Ir	3	E	C ₅ H ₁₁	—	H	C ₄ F ₉
(50)	Ir	3	E	C ₆ H ₁₃	—	H	H
(51)	Ir	3	E	C ₆ H ₁₃	—	H	Br
(52)	Ir	3	E	C ₆ H ₁₃	—	NO ₂	H
(53)	Ir	3	E	C ₈ H ₁₇	—	H	H
(54)	Ir	3	E	C ₉ H ₁₉	—	OCH ₂ C≡CCH ₃	H
(55)	Ir	3	E	C ₁₀ H ₂₁	—	H	H
(56)	Ir	3	E	C ₁₀ H ₂₁	—	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(57)	Ir	3	F	H	—	OCH ₃	H
(58)	Ir	3	F	CH ₃	—	H	H
(59)	Ir	3	F	CH ₃	—	OCH ₃	H
(60)	Ir	3	F	C ₂ H ₅	—	H	CF ₃

【0040】

【表3】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(61)	Ir	3	F	C ₆ H ₁₃	—	OCH(CH ₃) ₂	H
(62)	Ir	3	F	C ₆ H ₁₇	—	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₇	H
(63)	Ir	3	G	H	—	OCH ₃	H
(64)	Ir	3	G	H	—	H	CF ₃
(65)	Ir	3	G	H	—	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	H
(66)	Ir	3	G	CH ₃	—	H	H
(67)	Ir	3	H	H	H	H	H
(68)	Ir	3	H	CH ₃	H	Si(CH ₃) ₃	H
(69)	Ir	3	H	H	CH ₃	H	Cl
(70)	Ir	3	I	H	H	H	H
(71)	Ir	3	I	H	H	OCH ₃	H
(72)	Ir	3	I	H	H	H	CF ₃
(73)	Ir	3	I	H	H	H	CH ₃
(74)	Ir	3	I	C ₂ H ₅	H	COOC ₂ H ₅	H
(75)	Ir	3	I	H	C ₆ H ₁₁	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(76)	Ir	3	J	H	—	H	H
(77)	Ir	3	J	H	—	NO ₂	H
(78)	Ir	3	J	CH ₃	—	OCH ₃	H
(79)	Ir	3	K	H	—	H	H
(80)	Ir	3	K	H	—	H	Si(CH ₃) ₃
(81)	Ir	3	K	C ₃ H ₇	—	H	CF ₃
(82)	Ir	3	L	H	H	H	H
(83)	Ir	3	L	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	H
(84)	Ir	3	L	H	CH ₃	OC ₆ H ₁₃	H
(85)	Ir	3	M	H	H	H	H
(86)	Ir	3	M	C ₂ H ₅	H	COOC ₃ H ₇	H
(87)	Ir	3	M	H	C ₂ H ₅	H	O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅
(88)	Ir	3	N	—	H	H	H
(89)	Ir	3	N	—	C ₂ H ₅	H	NO ₂
(90)	Ir	3	N	—	C ₆ H ₁₃	Cl	H

【0041】

【表4】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(91)	Ir	3	O	H	—	H	H
(92)	Ir	3	O	H	—	H	Si(C ₂ H ₅) ₃
(93)	Ir	3	O	C ₈ H ₁₇	—	OCH(CH ₃) ₂	H
(94)	Ir	3	P	H	—	H	H
(95)	Ir	3	P	C ₃ H ₇	—	H	COOCH ₃
(96)	Ir	3	P	C ₆ H ₁₃	—	H	H
(97)	Ir	3	Q	H	—	H	H
(98)	Ir	3	Q	C ₄ H ₉	—	O(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	H
(99)	Ir	3	R	—	—	H	H
(100)	Ir	3	R	—	—	H	CF ₃
(101)	Ir	3	S	—	—	H	H
(102)	Ir	3	S	—	—	OC ₂ H ₅	H
(103)	Ir	3	T	H	—	H	Br
(104)	Ir	3	T	C ₂ H ₅	—	H	H
(105)	Ir	3	U	—	—	H	H
(106)	Ir	3	U	—	—	H	C ₇ F ₁₅
(107)	Ir	3	V	H	—	H	H
(108)	Ir	3	W	—	—	OCH ₂ C≡CCH ₃	H
(109)	Ir	3	X	CH ₃	—	H	H
(110)	Ir	3	Z	—	H	O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	H
(111)	Ir	3	Z	—	C ₃ H ₇	H	H
(112)	Ir	3	A'	H	H	H	H
(113)	Ir	3	B'	H	—	H	NO ₂
(114)	Ir	3	B'	CH ₃	—	H	H
(115)	Ir	3	C'	H	C ₈ H ₁₉	OCH ₃	H
(116)	Pt	2	A	—	—	H	H
(117)	Pt	2	B	H	—	H	H
(118)	Pt	2	B	H	—	H	C ₄ F ₉
(119)	Pt	2	B	CH ₃	—	OCH ₃	H
(120)	Pt	2	B	C ₃ H ₇	—	H	CF ₃

【0042】

【表5】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(121)	Pt	2	B	C ₈ H ₁₇	—	H	H
(122)	Pt	2	C	H	H	H	H
(123)	Pt	2	C	H	H	H	CF ₃
(124)	Pt	2	C	CH ₃	CH ₃	H	H
(125)	Pt	2	C	C ₂ H ₅	H	H	H
(126)	Pt	2	C	C ₁₀ H ₂₁	H	OCH ₃	H
(127)	Pt	2	D	—	—	H	H
(128)	Pt	2	E	H	—	H	H
(129)	Pt	2	E	CH ₃	—	H	H
(130)	Pt	2	E	CH ₃	—	H	H
(131)	Pt	2	E	CH ₃	—	H	NO ₂
(132)	Pt	2	E	C ₆ H ₁₃	—	OC ₂ H ₅	H
(133)	Pt	2	F	CH ₃	—	H	H
(134)	Pt	2	F	C ₂ H ₅	—	H	CF ₃
(135)	Pt	2	G	H	—	H	H
(136)	Pt	2	G	H	—	H	Si(CH ₃) ₃
(137)	Pt	2	G	C ₄ H ₉	—	H	CH ₃
(138)	Pt	2	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H
(139)	Pt	2	I	H	H	H	H
(140)	Pt	2	I	C ₂ H ₅	H	H	Si(C ₂ H ₅) ₃
(141)	Pt	2	J	—	H	H	H
(142)	Pt	2	K	C ₅ H ₁₁	—	H	H
(143)	Pt	2	L	C ₈ H ₁₇	H	SC ₂ H ₅	H
(144)	Pt	2	N	—	H	H	H
(145)	Pt	2	O	H	—	H	H
(146)	Pt	2	P	H	—	H	H
(147)	Pt	2	Q	H	—	H	CH ₃
(148)	Pt	2	R	—	—	H	H
(149)	Pt	2	U	—	—	H	H
(150)	Pt	2	V	H	—	NO ₂	H

【0043】

【表6】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(151)	Pt	2	W	—	—	H	H
(152)	Pt	2	X	CH ₃	—	H	H
(153)	Pt	2	Z	—	H	H	H
(154)	Pt	2	A'	H	H	H	H
(155)	Pt	2	B'	H	—	OCH ₃	H
(156)	Pt	2	C'	H	H	H	CF ₃
(157)	Rh	3	B	H	—	H	Br
(158)	Rh	3	B	H	—	OC ₆ H ₁₃	H
(159)	Rh	3	B	CH ₃	—	H	H
(160)	Rh	3	C	H	H	H	H
(161)	Rh	3	C	H	H	OCH ₃	H
(162)	Rh	3	C	H	H	NO ₂	H
(163)	Rh	3	C	H	CH ₃	H	H
(164)	Rh	3	C	C ₆ H ₁₃	H	H	Si(CH ₃) ₃
(165)	Rh	3	D	—	—	H	H
(166)	Rh	3	E	H	—	COOC ₂ H ₅	H
(167)	Rh	3	E	CH ₃	—	H	H
(168)	Rh	3	E	CH ₃	—	H	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅
(169)	Rh	3	E	C ₃ H ₇	—	H	H
(170)	Rh	3	E	C ₁₀ H ₂₁	—	H	H
(171)	Rh	3	F	C ₆ H ₁₇	—	H	H
(172)	Rh	3	G	H	—	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(173)	Rh	3	G	CH ₃	—	H	CF ₃
(174)	Rh	3	H	H	H	H	H
(175)	Rh	3	I	H	H	H	H
(176)	Rh	3	K	C ₂ H ₅	—	Cl	H
(177)	Rh	3	M	H	H	H	H
(178)	Rh	3	N	—	H	H	H
(179)	Rh	3	P	CH ₃	—	H	NO ₂
(180)	Rh	3	S	—	—	H	H

【0044】

【表7】

No.	M	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
(181)	Rh	3	V	H	—	H	H
(182)	Rh	3	X	H	—	SC ₅ H ₁₁	H
(183)	Rh	3	C'	H	—	OC ₇ H ₁₅	H
(184)	Pd	2	B	C ₆ H ₁₃	—	H	H
(185)	Pd	2	C	H	H	OCH ₃	H
(186)	Pd	2	C	H	H	H	H
(187)	Pd	2	D	—	—	H	H
(188)	Pd	2	E	H	—	H	CF ₃
(189)	Pd	2	E	CH ₃	—	H	H
(190)	Pd	2	F	C ₃ H ₇	—	H	H
(191)	Pd	2	G	H	—	H	H
(192)	Pd	2	G	H	—	Si(CH ₃) ₃	H
(193)	Pd	2	I	CH ₃	H	NO ₂	H
(194)	Pd	2	J	—	H	H	H
(195)	Pd	2	L	H	H	H	H
(196)	Pd	2	M	H	H	C ₄ F ₉	H
(197)	Pd	2	O	H	—	H	C ₄ H ₉
(198)	Pd	2	T	H	—	H	H
(199)	Pd	2	W	—	—	OCH ₃	OCH ₃
(200)	Pd	2	A'	CH ₃	H	H	Cl

【0045】

【実施例】

(実施例1～15、比較例1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0046】

素子構成として、図1 (b) に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板（透明基板15）上に100nmのITO（透明電極14）をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁻⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1（ホール輸送層13）(40nm) : α-NPD

有機層2（発光層12）(30nm) : CBP : 金属配位化合物（金属配位化合物重量比5重量%）

有機層3（電子輸送層16）(30nm) : Alq3

金属電極層1(15nm) : AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm) : A1

【0047】

ITO側を陽極にA1側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 70 mA/cm^2 とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は $60\sim220\text{ cd/m}^2$ であった。

【0048】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0049】

比較例1では従来の発光材料として上記文献2に記載されているIr(ppy)₃を用いた。

【0050】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表8に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由來した耐久性の高い素子が可能になる。

【0051】

【表8】

実施例No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)
1	(10)	750
2	(15)	950
3	(17)	800
4	(21)	850
5	(39)	900
6	(43)	750
7	(46)	900
8	(85)	500
9	(96)	650
10	(122)	650
11	(131)	600
12	(146)	550
13	(163)	600
14	(177)	450
15	(182)	450
比較例 1	Ir(ppy)3	350

【0052】

(実施例16、17、比較例2)

本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁻⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm): α -NPD

有機層2(発光層12)(30nm):CBP:所定の配位化合物(重量比7重量%)

有機層3(励起子拡散防止層17)(10nm)BCP

有機層4(電子輸送層16)(30nm):Alq3

金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):Al

【0053】

本発明の金属配位化合物として(15)、(17)を用いた。これらの配位化合物の発光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定した。分光蛍光光度計(日立製:F4500)で、配位化合物の濃度 10^{-4} mol/lのトルエン溶媒中で測定を行った。励起光は350nm前後を用いた。フォトルミネッセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時のEL素子のスペクトルの値と合致し、EL素子の発光が配位化合物からの発光であることが確認された。

【0054】

上記フォトルミネッセンスとEL素子の実験結果を表9に示した。

【0055】

EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製SR1とBM7でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0056】

比較例であるIr(ppy)₃が510nmの発光スペクトルの極大値(発光最大波長)を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いたEL素子は、Ir(ppy)₃より55nm程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、Ir(ppy)₃より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0057】

輝度半減時間に関しては、実施例1～15と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方がIr(ppy)₃より長時間化していることがわかる。

【表9】

実施例 No.	発光材料 No.	トルエン中の フォトルミネスценス	EL 素子特性				輝度半減 時間 (時間)	
			発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	エネルギー 変換効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)		
比較例2	Ir(ppy)3		510	510	6.0	19.0	20	150
16	(15)		524	565	0.9	7.5	70	250
17	(17)		554	565	3.4	9.6	180	300

【0058】

次に本発明に用いる金属配位化合物の合成例を以下に示す。

【0059】

(実施例18)

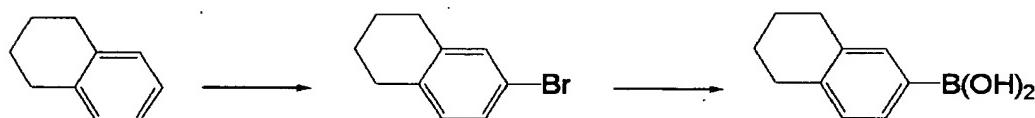
例示化合物（15）の合成

5 Lの3つ口フラスコに1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン169.5 g (1.28 mol e)、酢酸3 Lを入れた。室温で攪拌しながらベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド650 g (1.67 mol e)、塩化亜鉛244.8 g (1.80 mol e)を順次加え、70°C付近で5時間30分加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却し、氷水約3 Lに注入し、メチルt-ブチルエーテルで抽出した。有機層を5%NaHSO₃水溶液、5%NaOH水溶液、蒸留水で順次洗浄した。溶媒を減圧乾固し、茶褐色液体243.2 gを得た。この液体を減圧蒸留し、沸点108~110°C (667 Pa) の6-ブロモ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン130.2 g (収率48.1%)を得た。5 Lの3つ口フラスコに6-ブロモ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン67.55 g および乾燥テトラヒドロフラン1480 mlを入れ、乾燥窒素下ドライアイス-アセトン浴で-70~-68°Cに保ちながら1.6 M-t-ブチルリチウムヘキサン溶液200 mlを滴下し、その後-67°C以下で2時間攪拌した。その後、-70~-68°Cに保ちながらホウ酸トリメチル69.8 g (672 mmol e)を乾燥テトラヒドロフラン435 mlに溶かしたもの滴下した。その後-67°C以下で2時間攪拌した。徐々に昇温し、室温で一晩放置した。反応物を

10°C以下に保った塩酸108mlと水438mlの混合物にゆっくり滴下し、さらに同じ温度で1時間攪拌した。その後トルエンで抽出し、有機層を水洗して溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／酢酸エチル：2/1）で精製し、ヘキサンで再結晶して1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸30.4g（収率54.0%）を得た。

【0060】

【化8】

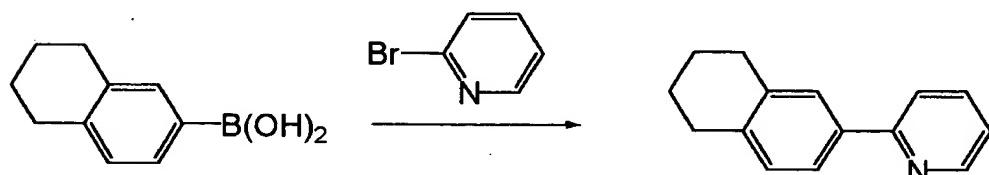


【0061】

1Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン17.8g (114mmole), 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸20.0g (127mmole), トルエン160ml, エタノール80mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液160mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.05g (3.5mmole)を加えた。その後、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／ヘキサン：2/1）で精製し、6-(ピリジン-2-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの黄色液体を9.2g (収率38.6%) 得た。

【0062】

【化9】



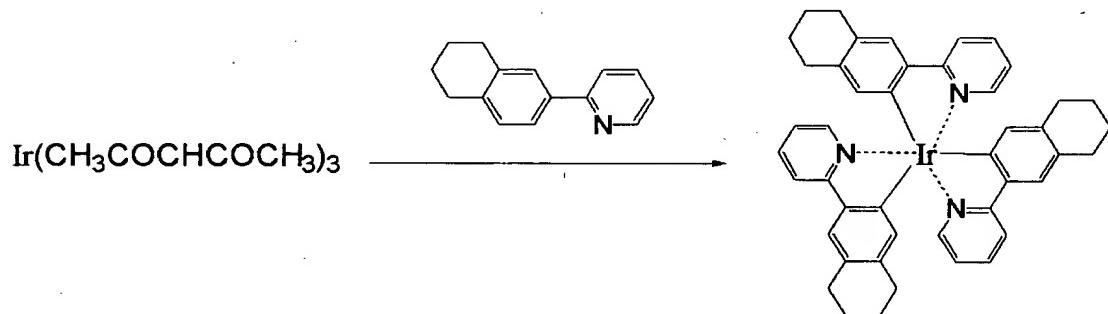
【0063】

100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140°Cで2時間加熱攪拌した。グリセロールを100°Cまで

放冷し、6-(ピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン1.30g(6.21mmole),イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で5時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸100mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[6-(ピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン]の橙色粉末0.14g(収率16.8%)を得た。

【0064】

【化10】



【0065】

(実施例19)

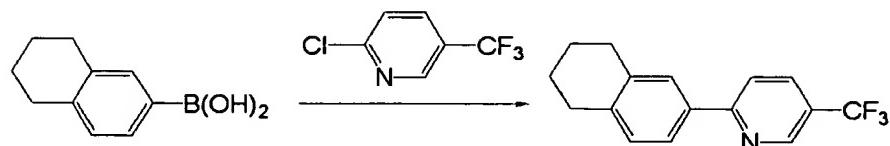
例示化合物(17)の合成

200mlの4つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン5.16g(28.4mmole),1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸5.00g(28.4mmole),トルエン25ml,エタノール12.5mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液25mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.02g(0.88mmole)を加えた。その後、窒素気流下で3時間15分還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1)で精製し、さらにアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製した。そしてメタノールで再結晶して6-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを得た。

メチルピリジン-2-イル) -1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの無色結晶を3.14g(収率39.9%)を得た。

【0066】

【化11】

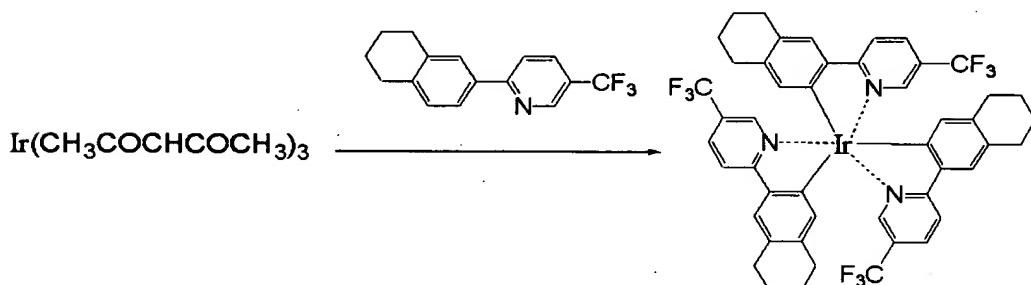


【0067】

100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140°Cで2時間加熱攪拌した。グリセロールを100°Cまで放冷し、6-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン1.72g(6.20mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸100mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[6-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン]の橙色粉末0.11g(収率10.5%)を得た。

【0068】

【化12】



【0069】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光收率を有し、短りん光寿命をもつと共に、アルキレン基Yや置換基 X_1 、 X_2 を換えること

により発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【0070】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

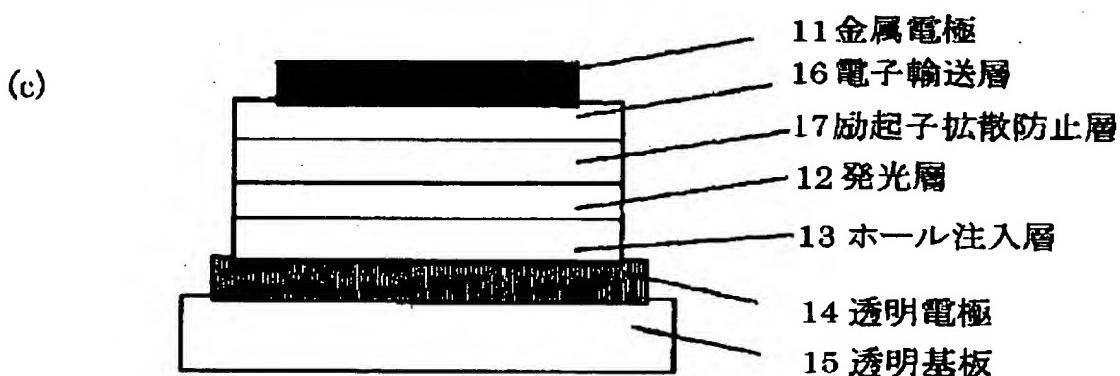
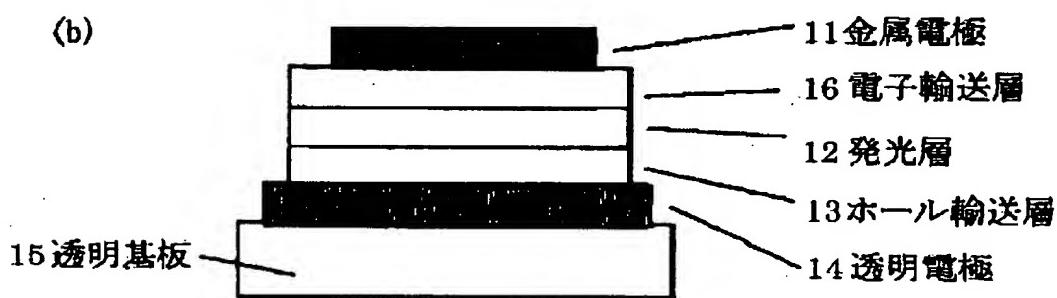
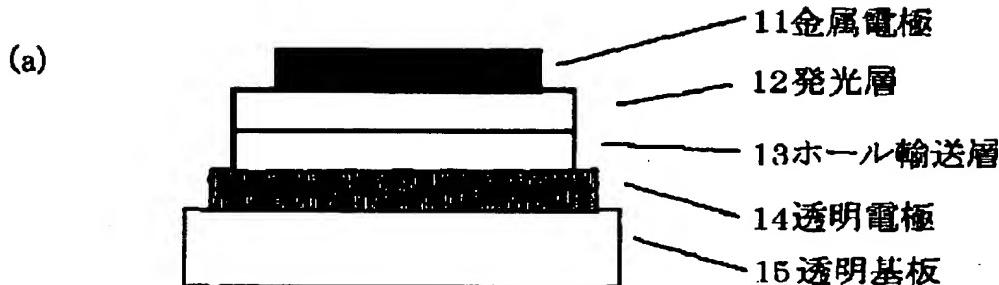
本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

【書類名】 図面

【図1】



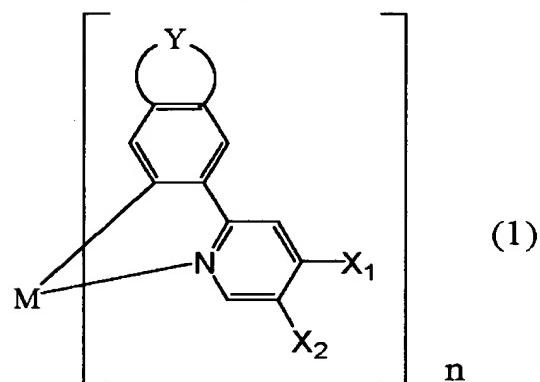
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



[式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基（該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は-O-、-S-、-CO-で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。）を示す。X₁、X₂はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。]

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-358742
受付番号	50001518317
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年11月30日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 227号室 豊田・渡辺内外特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 敬介
【選任した代理人】	
【識別番号】	100059410
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 227号室 豊田・渡辺内外特許事務所
【氏名又は名称】	豊田 善雄

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社